

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-296940

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

G03G 15/20
C08K 9/06
C08L 83/04
F16C 13/00
//(C08L 83/04
C08L101:00)

(21)Application number : 2001-095593

(71)Applicant : GE TOSHIBA SILICONES CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2001

(72)Inventor : OOTASHIRO KOJU
MOCHIZUKI KIKUO

(54) SILICONE RUBBER COMPOSITION FOR THERMAL FIXING ROLL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicone rubber composition with low thermal conductivity, further with little variance of its hardness and suitable for use as a covering material of a fixing roll.

SOLUTION: The silicone rubber composition for a thermal fixing roll is made by incorporating 0.1-100 pts.wt. hollow micro spherical bodies made of glass of which the surfaces are treated with alkoxysilane or alkoxysiloxane and which has 0.05-0.2 g/cm³ true density and 1.5 × 10⁶ N/m² 90% remaining pressure withstanding strength in 100 pts.wt. thermosetting silicon rubber composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-296940
(P2002-296940A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
G 0 3 G 15/20	1 0 3	G 0 3 G 15/20	1 0 3 2 H 0 3 3
C 0 8 K 9/06		C 0 8 K 9/06	3 J 1 0 3
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	4 J 0 0 2
F 1 6 C 13/00		F 1 6 C 13/00	A
// (C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 101:00	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-95593 (P2001-95593)

(22) 出願日 平成13年3月29日 (2001. 3. 29)

(71) 出願人 000221111

ジーイー東芝シリコーン株式会社
東京都港区六本木6丁目2番31号

(72) 発明者 太田代 幸樹

東京都港区六本木6丁目2番31号 ジーイー東芝シリコーン株式会社内

(72) 発明者 望月 紀久夫

東京都港区六本木6丁目2番31号 ジーイー東芝シリコーン株式会社内

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱定着ロール用シリコーンゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱伝導率が低く、且つその硬さのばらつきが少なく、定着ロールの被覆材として好適に用いられるシリコーンゴム組成物を提供する。

【解決手段】 熱硬化性シリコーンゴム組成物100重量部に、アルコキシシランまたはアルコキシシロキサンで表面処理を行なった、真密度が0.05~0.2g/cm³、90%残存耐圧強度が1.5×10⁶N/m²以上のガラス製中空微小球0.1~100重量部を配合してなる熱定着ロール用シリコーンゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性シリコーンゴム組成物100重量部に、アルコキシシランまたはアルコキシシロキサンで表面処理を行なった、真密度が $0.05 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ 、90%残存耐圧強度が $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 以上のガラス製中空微小球0.1~100重量部を配合してなることを特徴とする熱定着ロール用シリコーンゴム組成物。

【請求項2】 熱硬化性シリコーンゴム組成物100重量部に、アルコキシシランまたはアルコキシシロキサンで表面処理を行なった、真密度が $0.05 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ 、90%残存耐圧強度が $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 以上のガラス製中空微小球0.1~100重量部と真密度が $0.01 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ の熱可塑性樹脂製中空微小球0.01~10重量部を配合してなることを特徴とする熱定着ロール用シリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、電子写真複写機、プリンター等の静電記録装置における加熱定着装置の熱定着ロールの形成に用いるシリコーンゴム組成物に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景とその問題点】加熱硬化型液状シリコーンゴム組成物は成形性に優れ、成形後は耐熱性、電気絶縁性に優れることから種々の分野で使用されており、最近では、耐熱性や離型性に優れることから、PPC、LBP、FAX等の定着ロールに広く使用されている。これら電子写真プロセスを利用した機器においては、感光体表面から複写紙に転写されたトナー像を複写機に固定する方法がある。このトナー像を固定する方法として、互いに圧接回転している加熱されたヒーターロールと加圧ロールとの間に複写紙を通過させ、複写紙上のトナー像を熱融着し、固定する方法が広く採用されている。この熱融着方法においては、一般にロール材料の熱伝導率を高くすることで、応答の速い複写機、プリンターなどとして行うことができるが、一方で熱伝導性の高いものは放熱も速く、小型化、低価格化の流れの中で、逆に熱伝導性の低い、即ち蓄熱性のよい、省エネルギーにつながる材料が必要とされていた。

【0003】このような材料としては、気体の低熱伝導性を利用したシリコーンゴム発泡体があるが、その分解ガスの毒性や臭い、水素ガスの爆発性、未硬化物の保存時の取り扱いに注意を要するなどの問題があり、しかも、射出成形のように金型内で発泡させる成形においては、微小かつ均一なセルを有するシリコーンゴム発泡体を得ることが難しいという問題があった。

【0004】この問題を解決するために、特開2000-143986号公報では、熱伝導率 $5 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以下を達成するため、有機・無機を

問わず各種中空フィラーを単独で配合する方法が提案されている。しかしながら、有機中空フィラーでは、成形条件により、成形物の熱伝導率や硬さが大きくばらつく問題があり、また、無機中空フィラーでは、十分な熱伝導率が達成できない場合がある。

【0005】

【発明の目的】本発明は、上記従来技術の課題に鑑み案出されたものであり、熱伝導率が低く、且つその硬さのばらつきが少なく、定着ロールの被覆材として好適に用いられるシリコーンゴム組成物の提供を目的とするものである。

【0006】

【発明の構成】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、配合するフィラーとして、アルコキシシランまたはアルコキシシロキサンで表面処理を行なった特定の真密度及び90%残存耐圧強度を有するガラス製中空微小球を用いることが極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、熱硬化性シリコーンゴム組成物100重量部に、アルコキシシランまたはアルコキシシロキサンで表面処理を行なった、真密度が $0.05 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ 、90%残存耐圧強度が $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 以上のガラス製中空微小球0.1~100重量部を配合してなることを特徴とする熱定着ロール用シリコーンゴム組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる中空フィラーとは、アルコキシシランまたはアルコキシシロキサンで表面処理を行なった、真密度が $0.05 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ 、90%残存耐圧強度が $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 以上のガラス製中空微小球である。真密度が 0.05 g/cm^3 より小さいと容易に分離しやすく、また、 0.2 g/cm^3 より大きいと十分な熱伝導性を達成できない。また、90%残存耐圧強度が $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ より小さいと成形時の圧力で外殻が破壊され、十分な熱伝導率が達成できない。

【0009】また、ガラス製中空微小球の平均粒子径は、 $200 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $120 \mu\text{m}$ 以下で、平均粒子径が大きすぎると成形時の射出圧力により中空フィラーが破壊されてしまい、熱伝導率が高くなってしまったり、ロール成形後の表面の粗さが大きくなってしまふなどの問題が生じる。中空フィラーの平均粒子径の下限は特に制限されないが、通常、 $10 \mu\text{m}$ 、特に $20 \mu\text{m}$ である。なお、ここでの平均粒子径は、通常、レーザー光回折法による重量平均値（又はメジアン径）として求めることができる。

【0010】さらに、この中空微小球をアルコキシシランやアルコキシシロキサンで表面処理することで、フィラーの分離を抑えることができる他に、組生物の加工性

や圧縮永久ひずみ特性が良好となる。このようなアルコキシシランとしては、トリメチルシラノール、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリエチルシラノール、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルジメチルシラノール、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルメチルシラノール、ジフェニルメチルエトキシシラン、トリフェニルシラノール、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ビニルジメチルシラノール、(α-ナフチル)ジメチルシラノール等が例示されるが、シリコーンポリマーとの相溶性から、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。またアルコキシシロキサンはアルコキシシランの重合体である。

【0011】この表面処理の方法としては、あらかじめ中空微小球100重量部に対し、0.1~20重量部の処理剤を噴霧した後100℃~200℃の温度で処理する方法や、シリコーンポリマー中に、中空微小球と処理剤を添加して100℃~200℃の温度で加熱混練りする方法など、どちらでも良い。

【0012】上記ガラス製中空微小球の配合量は、熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物100重量部に対し0.1~100重量部であり、好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは0.1~20重量部である。配合量が少なすぎると熱伝導率が $4 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以下にならず、配合量が多すぎると硬化物のゴム強度が弱くなり、ロール成形物としての耐久性が悪くなる欠点がある。

【0013】本発明において、さらに好ましくは、上記組成物(熱硬化性シリコーンゴム組成物100重量部に、アルコキシシランまたはアルコキシシロキサンの表面処理を行なった、上記ガラス製中空微小球0.1~100重量部を配合した組成物)に、更に、真密度が0.01~0.1g/cm³の熱可塑性樹脂製中空微小球0.01~10重量部を配合した組成物である。このように、少量の熱可塑性樹脂製中空微小球を配合することにより、成形時にかかる圧力が抑えられ、安定な熱伝導率と硬さが得られる。熱可塑性樹脂製有機中空微小球の真密度として、0.01g/cm³以下ではガラス製中空微小球同様、容易に分離する。また、0.1g/cm³より大きいと成形物の熱伝導率や硬さがばらつく。熱可塑性樹脂製中空微小球の配合量は、熱硬化性シリコーンゴム組成物100重量部に対し0.01~10重量部である。配合量が少なすぎると上記効果が得られず、配合量が多すぎると硬さにばらつきが生じる場合がある。

【0014】本発明の熱定着ロール用シリコーンゴム組成物は、その硬化物(シリコーンゴム)の熱伝導率が $4 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以下、通常、 $0.5 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ~ $4.0 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 、特に、 $1.5 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ~ $3.5 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。熱伝導率が $4.0 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ より高いと本発明の目的を達成し得ない。

【0015】次に、本発明で言う熱硬化性シリコーンゴム組成物とは、硬化前の粘度が1~1,000,000cPであり、好ましくは500~500,000cPである液状熱硬化性シリコーンである。硬化機構は、付加反応硬化型あるいは有機過酸化物硬化型どちらでも良い。

【0016】より具体的には、一般的に用いられている加熱硬化型シリコーンゴムであれば特に限定されず、ベースポリマーとなるポリオルガノシロキサンとシリカ粉末、添加剤、硬化剤等からなるが、シリカ粉末、添加剤は含有していなくても良い。

【0017】ベースポリマーのポリオルガノシロキサンとは、

平均単位式： $\text{R1 a SiO}(4-a)/2$

(式中、R1は置換または非置換の一価の炭化水素基を、aは1.98から2.02の範囲の数を示す)で示され、主として直鎖状のものが用いられるが、その一部が分岐鎖状、三次元構造を形成していてもよく、また、単独重合体、共重合体またはそれらの混合物であってもよい。

【0018】このポリオルガノシロキサンのケイ素原子に結合する置換または非置換の一価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基のようなアルキル基；ビニル基、アリル基、ブタジエニル基のようなアルケニル基；フェニル基、キセニル基、ナフチル基のようなシクロアルケニル基；ベンジル基のようなアリキルアリール基；トリル基、キシリル基のようなアルキルアリール基等の非置換の炭化水素基やクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等の置換炭化水素基が例示される。

【0019】これらのケイ素原子に結合する一価の炭化水素基としては、主にメチル基が用いられ、耐熱性や加工性の点から、93モル%以上がメチル基であることが好ましい。また、架橋基として、ビニル基を有していることが好ましく、機械的強度と架橋性の点から、有機基の全数に対して0.001~5%含有していてもよく、特に0.02~2%の範囲が好ましい。

【0020】なお、ポリオルガノシロキサンの分子鎖末端としては、水酸基、アルコキシ基、または、トリオルガノシリル基が例示され、トリオルガノシリル基がより好ましい。このトリオルガノシリル基としては、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニ

ルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等が例示される。

【0021】上記ポリオルガノシロキサン平均重合度は、1000～20000の範囲にあり、好ましくは3000～15000、特に好ましくは5000～10000である。この重合度が小さすぎると十分な機械的強度が得られにくく、逆に大きすぎると系への配合が困難になる。

【0022】シリカ粉末は、低硬度のゴム硬化物を得たい場合には配合しないほうが良いが、高強度などが要求される場合には使用しても良い。本発明では、一般にシリコーンゴム等の配合に使用されているフェームドシリカ、湿式シリカ、焼成シリカ等の公知のものが使用されるが、特に、限定されるものではない。これらの微粉末状シリカ系充填剤は、このまま使用してもよく、また、シラン、ポリオルガノシロキサン、ヘキサオルガノジシランなどにより表面処理されているものを使用してもよく、またこれらの処理剤とインプロセスで反応させてもよい。

【0023】このシリカ粉末の配合量は、特に限定される物ではないが、強度や加工性をよくするためには、ポリオルガノシロキサン 100重量部に対して1～200重量部程度、好ましくは、5～60重量部程度が好ましい。

【0024】硬化剤は、ゴム弾性体を得るための反応機構に応じて適宜に選択されるものである。その反応機構としては、有機過酸化物加硫剤による架橋方法及付加反応による方法などが知られており、その反応機構によって、硬化触媒もしくは架橋剤との好ましい組み合わせが決まることは周知のとおりである。有機過酸化物による架橋方法の場合は、硬化触媒としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、クミルーテブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-テブチルペルオキシヘキサン、ジ-テブチルペルオキシド、などの各種の有機過酸化物加硫剤が用いられ、特に金属に対する腐食性の点から、ジクミルペルオキシド、クミルーテブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-テブチルペルオキシヘキサン、ジ-テブチルペルオキシドが好ましい。なお、これらの有機過酸化物加硫剤は1種または2種以上の混合物として用いられる。

【0025】有機過酸化物の配合量は、ポリオルガノシロキサンベースポリマー 100重量部に対して、0.05～15重量部の範囲が好ましい。有機過酸化物の配合量が、0.05重量部未満では、加硫が充分に行われず、15重量部を越えて配合してもそれ以上の格別の効果がないばかりか、得られたシリコーンゴム成形体の物性に悪影響を与えることがあるからである。

【0026】付加反応を適用する場合、硬化剤としては、硬化用塩化白金酸、白金オレフィン錯体、白金ビニルシロキサン錯体、白金カーボン、白金トリフェニルフォスフィン錯体、などの白金系触媒が用いられ、架橋剤としてケイ素原子に結合した水素原子が1分子中に少な

くても平均2個を超える数を有するオルガノポリシロキサンが用いられる。硬化剤のうち、硬化用触媒の配合量はポリオルガノシロキサンベースポリマー) 100重量部に対して、白金原子量で1～1000ppmの範囲が好ましい。硬化用触媒の配合量が、白金原子の量として1ppm未満では、充分に硬化が進行せず、また1000ppmを越えても特に硬化速度の向上などが期待できない。

【0027】また、架橋剤の配合量は、ポリオルガノシロキサンベースポリマー中のアルケニル基に対して、架橋剤中のケイ素原子に結合した水素原子が、0.5～4.0個となるような量が好ましく、さらに好ましくは1.0～3.0個となるような量である。水素原子の量が0.5個未満である場合は、組成物中の硬化が充分に進行せずに、硬化後の組成物の硬度が低くなり、また水素原子の量が4.0個を越えると硬化後の組成物の物理的特性と耐熱性が低下する。

【0028】本発明の組成物には、上記成分以外に目的に応じて従来から一般的に用いられている、粉碎石英、ケイソウ土などのシリカ系充填材や低硬度化のためにジメチルシリコーンオイルや加工性向上のために加工助剤、各種の添加剤、例えば酸化チタン、酸化鉄、酸化セリウム、酸化バナジウム、酸化クロム等の金属酸化物、顔料、耐熱剤、難燃性付与剤などを本発明組成物の特性が損なわれない範囲で添加することができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例中、部は重量部を示す。

実施例1

両末端がジメチルビニルシリル基で閉鎖された、25℃における粘度が5000cPのポリジメチルシロキサン 100部に対し、ガラス製中空微小球（ガラスバブルス K15：真密度0.15g/cm³、90%残存耐圧強度が2.1×10⁶N/m²、平均粒子径100μm：住友3M製）を11部、メチルトリエトキシシラン1部、耐熱添加剤として酸化鉄（SR550：利根産業（株）製）を2部プラネタリーミキサーに入れ、130℃で攪拌を行なった。その後室温まで冷却しながら攪拌し続けた後、更に架橋剤として両末端及び側鎖にSi-H基を有するメチルヒドロジェンポリシロキサンを6.9部、反応抑制剤としてエチニルシクロヘキサノール0.1部を添加し、15分攪拌を続けてできあがったシリコーンゴム組成物に白金溶液（Pt濃度1%）0.1部を混合し、120℃/10分のプレスキュアにより厚さ2mm及び6mmのシートを得、2mmシートより比重、硬さ（JIS E）を測定し、6mmシートより熱伝導率、圧縮永久ひずみを測定した。また、シリコーンゴム組成物の硬化前の粘度を測定した。さらにフィラーの分離度合いについて調べた。

【0030】硬さ（JIS E）については、中央部、両端部、それぞれ3回測定を行い、それぞれの平均値を

求めた。また、熱伝導率については、迅速熱伝導率計（京都電子工業（株）製QTM-500）で求めた。また、圧縮永久ひずみについては、JIS K 6249に基づき求めた。

実施例2

実施例1の組成物に、更に真密度0.02 g/cm³の熱可塑性樹脂製中空微小球（マツモトマイクロスフェア-F-80ED：松本油脂製薬（株）製）を0.5部配合した組成物を用いた以外は実施例1と同様にしてシートを得て、評価した。

比較例1

処理剤メチルトリエトキシシラン1部を入れずに、室温にて混合する以外は実施例1と同様にしてシートを得て、評価した。

比較例2

* ガラス製中空微小球として、セルスターZ-36（真密度0.35 g/cm³、平均粒子径56 μm：東海工業（株）製）のガラス製中空微小球を用いた以外は実施例1と同様にしてシートを得て、評価した。

比較例3

ガラス製中空微小球の代わりに、実施例2で用いた真密度0.02 g/cm³の熱可塑性樹脂製中空微小球を1部配合した組成物を用いた以外は実施例1と同様にしてシートを得て、評価した。

10 比較例4

ガラス製中空微小球を配合しないで室温にて混合する以外は実施例1と同様にしてシートを得て、評価した。

【0031】結果を表1に示す。

【0032】

* 【表1】

		実施例		比較例			
		1	2	1	2	3	4
ビニル基含有ポリシロキサン		100	100	100	100	100	100
ガラス製中空微小球 (0.15 g/cm ³)		11	11	11	—	—	—
" (0.36 g/cm ³)		—	—	—	11	—	—
熱可塑性樹脂製中空微小球 (0.02 g/cm ³)		—	0.5	—	—	4	—
処理剤(メチルトリエトキシシラン)		1	1	—	1	1	—
酸化鉄 Fe ₂ O ₃		2	2	2	2	2	2
白金溶液		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
エチニルシクロヘキサノール		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ハイドロジェン基含有ポリシロキサン		6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
粘度 cP		8000	12000	8000	5000	11000	2800
熱伝導率 cal/cm·sec·°C (×10 ⁻³)		0.29	0.26	0.29	0.38	0.28	0.42
比重		0.77	0.68	0.77	0.84	0.65	0.98
硬 さ JIS E	中心部	39	42	41	36	52	45
	端部	40	43	40	35	32	45
	中心部と端部との差	1	1	1	1	20	0
圧縮永久ひずみ (%)		25	20	30	40	100	4
フィラーの分離		無	無	有	無	有	無

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム (参考)

C 0 8 L 101:00)

F ターム (参考) 2H033 BB02 BB06 BB08
3J103 AA02 AA12 AA85 FA18 GA57
GA58 HA03 HA47 HA60
4J002 AA012 CP031 CP081 CP131
CP141 DL006 FA102 FA106
FB096 FB106 FB266 FD010
FD140 FD150 GM00